Ueber die Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Salze sauerstoffhaltiger Mineralsäuren

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Heinz Hennig
aus Meißen

Tag der Promotion: 15. September 1939

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1939

VERLAG RUDOLPH PFAU, BERLIN NW. 7, LUISENSTR. 21

N 43

Referenten: Prof. Dr. P. Baumgarten
Prof. Dr. E. Tiede.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Allgemeiner Teil 5

I. Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Sulfate 6

II. Ueber die Reaktion von Borfluorid mit Alkalikarbonat 11

III. Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Phosphate 12

IV. Ueber die Reaktion von Kaliumfluorid mit Borfluorid, sowie über diejenige von Kaliumborfluorid und Kaliumfluorid mit Schwefeltrioxyd 17

B. Beschreibung der Versuche 19

I. Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Sulfate 20

a) Anlagerung von Borfluorid an Kaliumsulfat $K_2SO_4 \cdot BF_3$ .. 20

b) Anlagerung von Borfluorid an Natriumsulfat $Na_2SO_4 \cdot BF_3$ 25

c) Anlagerung von Borfluorid an Cäsiumsulfat $Cs_2SO_4 \cdot 2\ BF_3$ 26

d) Versuche zur Anlagerung von Borfluorid an Lithiumsulfat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Silbersulfat 26

e) Anlagerung von Borfluorid an Thalliumsulfat $Tl_2SO_4 \cdot BF_3$ 27

II. Reaktion zwischen Borfluorid und Kaliumkarbonat 28

III. Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Phosphate 29

a) Anlagerung von Borfluorid an Natriumorthophosphat $Na_3PO_4 \cdot 3\ BF_3$ 29

b) Anlagerung von Borfluorid an Kaliumorthophosphat $K_3PO_4 \cdot 3\ BF_3$ 32

c) Anlagerung von Borfluorid an Natriumpyrophosphat $Na_4P_2O_7 \cdot 4\ BF_3$ 33

d) Anlagerung von Borfluorid an Kaliumpyrophosphat $K_4P_2O_7 \cdot 4\ BF_3$ 36

e) Einwirkung von Borfluorid auf Kaliummetaphosphat 37

f) Einwirkung von Borfluorid auf Kaliummetaborat 37

IV. Ueber die Reaktion von Kaliumfluorid mit Borfluorid, sowie über diejenige von Kaliumborfluorid und Kaliumfluorid mit Schwefeltrioxyd 38

a) Anlagerung von Borfluorid an Kaliumfluorid 38

b) Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Kaliumborfluorid und Kaliumfluorid 38

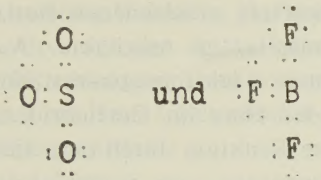
Schrifttum 42

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550804_0210

Allgemeiner Teil.

Die Verteilung der Valenzelektronen von Borfluorid ist die gleiche wie diejenige von Schwefeltrioxyd. Beiden Verbindungen sind die Elektronenformeln



zu erteilen[1].

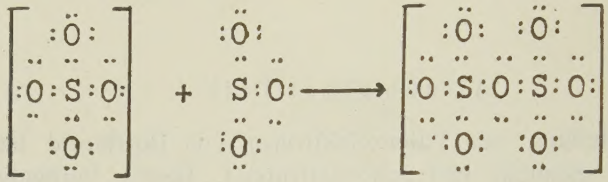
In dem sowohl beim Bor als auch beim Schwefel vorliegenden Elektronensextett haben wir die Ursache für die außerordentliche Reaktionsfähigkeit dieser beiden Verbindungen zu suchen. Sie sind nämlich bestrebt, durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar einer anderen Verbindung ihr Elektronensextett zum Oktett zu ergänzen.

Auf Grund neuerer Forschungen konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß beide Verbindungen auch gleichen ebenen Molekülbau besitzen[2].

Diese Gleichheit des Molekülbaues und die gleiche Verteilung der Valenzelektronen legen die Annahme nahe, daß auch eine weitgehende Analogie hinsichtlich ihres chemischen Reaktionsvermögens besteht. Das konnte auch schon in einigen Fällen nachgewiesen werden. So reagiert SO_3 mit H_2O zu $HOSO_3H$ und entsprechend BF_3 mit H_2O zu $HOBF_3H$; NaF mit SO_3 zu FSO_3Na und NaF mit BF_3 zu $NaBF_4$.

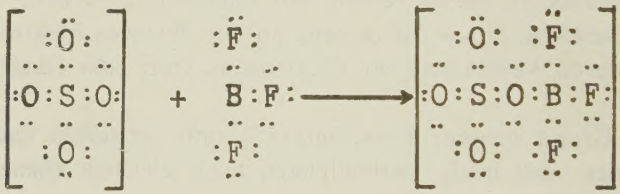
In vorliegender Arbeit ist nun das Verhalten von Borfluorid gegenüber einer Anzahl von Salzen sauerstoffhaltiger Mineralsäuren untersucht worden, wobei sich ebenfalls eine derartige Analogie in vielen Fällen zeigte. Bekanntlich lagert sich Schwefeltrioxyd an Kaliumsulfat unter Bildung von Pyrosulfat an. Diesen Vorgang hat man sich so zu erklären, daß das Elektronensextett des Schwefels im SO_3 sich durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar

eines Sauerstoffatomes des Sulfations zum Oktett zu ergänzen sucht. Der Verlauf dieser Reaktion wird also durch folgende Gleichung darzustellen sein:



3)

Ganz entsprechend vermag nun auch, wie Baumgarten und Müller in einer vor kurzem erschienenen Notiz[3a] mitgeteilt haben, Borfluorid mit Kaliumsulfat zu reagieren. Auch hier wird durch Aufnahme des einsamen Elektronenpaares eines Sulfatsauerstoffatomes das Sextett des Bors im Borfluorid zum Oktett ergänzt. Demzufolge wird diese Reaktion durch eine analoge Gleichung, wie sie oben für die Anlagerung von Schwefeltrioxyd an Sulfat gebracht wurde, wiederzugeben sein:



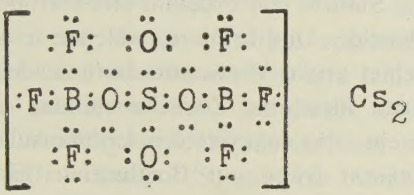
I. *Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Sulfate.*

Wie nun in vorliegender Arbeit zunächst gefunden wurde, sind außer dem Kaliumsulfat auch fast alle anderen Alkalisulfate befähigt, Borfluorid anzulagern.

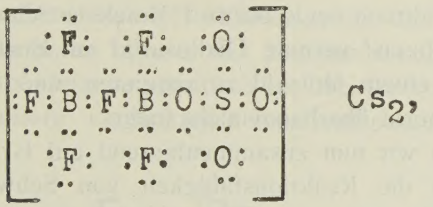
Für die Ausführung der Anlagerungsversuche wurde Borfluorid angewendet, welches teils nach einem Verfahren von Schiff[4] aus Natriumborfluorid, Borsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure, teils nach einem kürzlich von Hellriegel angegebenen Verfahren,[5] nämlich durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumborfluorid und Borsäureanhydrid, hergestellt war. Ein Unterschied in den mit Borfluorid verschiedener Darstellungsweise hergestellten Anlagerungsprodukten wurde nicht festgestellt, sondern dieselben erwiesen sich als völlig identisch

Es wurden nun Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Natrium-, Kalium- und Cäsiumsulfat hergestellt. Hierbei läßt sich mit steigendem Atomgewicht bezw. Atomvolumen des Alkalimetalles eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit des betreffenden Sulfates gegenüber dem Borfluorid feststellen. Während das Natriumsulfat in langsamer Reaktion nur ein Molekül Borfluorid aufnimmt, konnte beim Kaliumsulfat die Aufnahme von einem Molekül Borfluorid in sehr viel schnellerer Zeit und darüber hinaus, allerdings nun verlangsamt, eine weitere Aufnahme von Borfluorid bis insgesamt 1,7 Moleküle durchgeführt werden. Cäsiumsulfat nimmt sogar 2 Moleküle Borfluorid mit Leichtigkeit auf.

Die Bindung des zweiten Moleküles Borfluorid im Cäsiumsulfat-Anlagerungsprodukt wird, der des ersten entsprechend, vermutlich durch das einsame Elektronenpaar eines weiteren Sauerstoffatomes vor sich gehen, so daß wir dem Cäsiumsulfat-Anlagerungsprodukt* folgende Formel erteilen werden:



Die Möglichkeit, daß die beiden angelagerten Borfluorid-Moleküle aneinander gekettet sind, etwa in der Form



wobei die Bindung an das Sulfation dann nur von einem Boratom getätigt wird, ist als unwahrscheinlich abzulehnen. Produkte, bei denen eine derartige Bindung notwendigerweise vorliegen müßte,

---

* Vergleiche die Anlagerung von 2 Mol. Schwefeltrioxyd an Kaliumsulfat zum Kaliumdipyrosulfat $K_2S_3O_{10}$, dem eine entsprechende Konstitutionsformel zuzuschreiben ist.[6]

konnten nicht erhalten werden. Eine Polymerisation von BF_3 z. B., wobei eine solche Bindung auftreten könnte, ist bisher nicht festgestellt worden, ebensowenig eine Anlagerung von Borfluorid an Natrium- und Kaliumborfluorid.

Die Anlagerung des Borfluorids an die Sulfate gelingt nur bei Anwendung erhöhter Temperaturen. Die Reaktionstemperatur liegt am höchsten mit 310° beim Natriumsulfat, am tiefsten beim Cäsiumsulfat mit 250°. Bei diesen Temperaturen bilden die Reaktionsprodukte klare Schmelzflüsse, die beim Erkalten teils klar bleiben, teils aber auch getrübt, porzellanartig erstarren.

Der anfangs erwähnten und hier bei Umsetzung mit den Sulfaten wieder bestätigt gefundenen Analogie in den Reaktionen von Borfluorid und Schwefeltrioxyd sind aber gewisse Grenzen gesetzt. Denn während Schwefeltrioxyd noch befähigt ist, sich an die Sulfate der Erdalkalimetalle anzulagern,[7] findet eine Reaktion zwischen diesen und Borfluorid nicht mehr statt. Selbst bei Temperaturen bis 500° verhalten sich die Sulfate von Calcium und Barium völlig indifferent gegenüber Borfluorid. Das Lithium, welches in seinen chemischen Eigenschaften schon große Verwandtschaft zu den Erdalkalien aufweist, nimmt auch hier eine Zwischenstellung zwischen Alkalien und Erdalkalien ein. So reagiert das Lithiumsulfat, wie zu erwarten war, nur äußerst träge mit Borfluorid. Eine Aufnahme von einem Molekül Borfluorid auf ein Molekül Lithiumsulfat läßt sich nicht mehr erreichen.

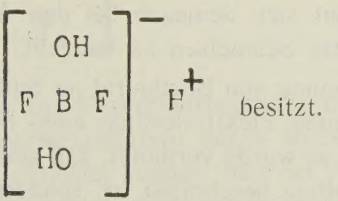
Ganz ähnliche Unterschiede im Verhalten von Schwefeltrioxyd und Borfluorid findet man auch bei den Sulfaten des Thalliums und des Silbers. Während beide bis zu 7 Moleküle Schwefeltrioxyd aufzunehmen vermögen,[8] vermag Thallosulfat mit Borfluorid nur unter Aufnahme von einem Molekül zu reagieren, und Silbersulfat reagiert mit Borfluorid überhaupt nicht mehr.

Vergleichen wir nun zusammenfassend auf Grund der bisherigen Ergebnisse die Reaktionsfähigkeit von Schwefeltrioxyd und Borfluorid miteinander, so sehen wir, daß Schwefeltrioxyd weitaus reaktionsfähiger ist. Während die Alkalisulfate, das Thallium- und das Silbersulfat bis 7 Moleküle Schwefeltrioxyd schon bei Wasserbadtemperatur aufnehmen, reagieren die gleichen Sulfate, mit Ausnahme des gegen Borfluorid inaktiven Silbersulfates, mit Borfluorid nur unter Aufnahme von höchstens 2 Molekülen, wobei eine Reaktion aber erst bei wesentlich höheren Temperaturen, als sie für die Anlagerung von Schwefeltrioxyd an diese Salze benötigt werden,

eintritt. Aehnliche Erscheinungen treten bei den Erdalkalisulfaten zutage. Wie erwähnt, reagieren diese noch gut mit Schwefeltrioxyd; Borfluorid vermag sich jedoch nicht mehr an sie anzulagern.

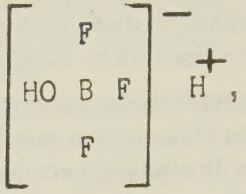
Gegenstand eingehender Untersuchung bildete das Kaliumsulfat-Borfluorid. Wie von Baumgarten und Müller[3a] angegeben, tritt eine Reaktion zwischen Borfluorid und dem Kaliumsulfat bei 250° ein. Diese Angabe trifft zu, wenn die Reaktion in einem glasierten Porzellanschiffchen vorgenommen wird. Bei Anwendung eines Platinschiffchens reagieren die beiden Stoffe erst bei 290 — 300° miteinander. Ob diese Erscheinung auf die einem Porzellanschiffchen stets anhaftenden Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen ist, oder ob es sich hier um eine durch die Porzellanoberfläche katalysierte Reaktion handelt, konnte nicht entschieden werden. Die bei 270° beobachtete Zersetzung des Reaktionsproduktes im Porzellanschiffchen unter Blasenbildung beruht darauf, daß bei dieser Temperatur schon etwas Borfluorid wieder abgegeben wird.

Wie Baumgarten und Müller weiterhin angeben, entsteht beim Erhitzen des Anlagerungsproduktes ein bor- und fluorhaltiges Destillat. Es konnte nun gezeigt werden, daß dieses Destillat nur dann entsteht, wenn das Reaktionsprodukt Gelegenheit hatte, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen. So gibt ein Anlagerungsprodukt, welches direkt aus dem Reaktionsrohr in ein gut getrocknetes Reagenzrohr gebracht wird, beim Erhitzen kein Destillat. Wird ein Teil des gleichen Reaktionsproduktes jedoch vorher in einem Porzellanmörser fein gepulvert und dann erhitzt, so tritt ein Destillat auf. Eine Untersuchung dieses Destillates zeigte, daß dasselbe nicht etwa, wie man vermuten könnte, das Monohydrat des Borfluorids ist, sondern daß es vielmehr identisch ist mit der vor kurzem von Sowa und Mitarbeitern[9] entdeckten Dioxyfluorborsäure, welche die Strukturformel



besitzt.

Anscheinend besitzt diese Verbindung infolge ihres symmetrischen Baues eine größere Stabilität als das unsymmetrische Monohydrat



so daß die Neigung zur Bildung der Dioxyfluorborsäure am größten ist. Die Dioxyfluorborsäure wird im vorliegenden Falle aus dem von dem Anlagerungsprodukt abgespaltenen Borfluorid und der anhaftenden Feuchtigkeit gemäß der von Sowa angegebenen Gleichung

$$4\ H_2O + 2\ BF_3 = 2\ BF_2(OH)_2H + H_2F_2$$

entstehen.

In trockenem Zustande geben die Sulfatanlagerungsprodukte ihr Borfluorid beim Erhitzen wieder vollständig ab, wie es als Beispiel am Kalium- und Cäsiumsulfat-Anlagerungsprodukt gezeigt werden konnte. Diese Tatsache schließt nun auch die Möglichkeit aus, daß Borfluorid mit den Sulfaten unter Bildung von Kaliumfluorsulfonat, Kaliumborfluorid und Kaliummetaborat, etwa im Sinne der Gleichung:

$$2\ K_2SO_4 + 2\ BF_3 = 2\ KFSO_3 + KBF_4 + KBO_2,$$

reagiert haben könnte, und beweist somit, daß es sich hier um echte Anlagerungsprodukte handelt. Dies wird auch noch dadurch bewiesen, daß sich in der wässerigen Lösung der Produkte keine Fluorsulfonsäure nachweisen läßt. Sie erleiden sogar schon in alkalischer Lösung vollständige Hydrolyse, so daß aus dieser Lösung der gesamte SO_4-Gehalt mit $Ba^{\cdot\cdot}$ in der Kälte gefällt werden kann. Ein Versuch, von dem Kaliumsulfat-Borfluorid ein Debye-Scherrer-Diagramm herzustellen, mißlang, da keine Interferenzen erhalten wurden. Es scheint sich demnach bei den Anlagerungsprodukten um amorph erstarrte Schmelzen zu handeln.

Da die Bindung von Borfluorid an Sulfate, wie oben ausgeführt, durch ein einsames Elektronenpaar eines Sulfatsauerstoffatomes zustande kommt, so wurde vermutet, daß eine derartige Reaktion nicht nur auf die Sulfate beschränkt ist, sondern daß auch die Salze anderer sauerstoffhaltiger Mineralsäuren, wie Phosphate, Karbonate und Nitrate, in ganz ähnlicher Weise mit Borfluorid zu reagieren vermögen. Dies ist nun auch, wenigstens teilweise, der Fall.

II. Ueber die Reaktion von Borfluorid mit Alkalikarbonat.

Die Einwirkung von Borfluorid auf Kaliumkarbonat sollte eigentlich zu einem Produkt führen, welches analog den Sulfat-Anlagerungsprodukten zusammengesetzt ist und dem daher folgende Elektronenformel zu erteilen wäre:

$$[CO_3 : BF_3]\ K_2$$

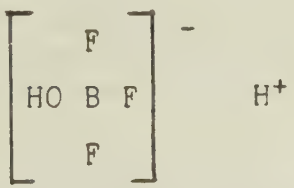
Wahrscheinlich tritt auch zunächst eine Reaktion in diesem Sinne ein. Bei einer Temperatur von 350° schmilzt das Karbonat im Borfluoridstrom zusammen, eine Erscheinung, die mit obiger Annahme, der Bildung eines Anlagerungsproduktes, in Einklang zu stehen scheint. Das entstandene Produkt erwies sich jedoch als CO_2-frei, und ein Debye-Scherrer-Diagramm zeigte das Vorhandensein von Kaliumborfluorid. Nach diesem Befunde ist anzunehmen, daß folgende Reaktionen eingetreten sind:

1) $K_2CO_3 + BF_3 \longrightarrow K_2CO_3 \cdot BF_3$
2) $K_2CO_3 \cdot BF_3 \longrightarrow K_2O \cdot BF_3 + CO_2$
3) $2\ K_2O \cdot BF_3 + 2\ BF_3 \longrightarrow 3\ KBF_4 + KBO_2$

Die gesamte Reaktion wäre demnach durch folgende Summenformel darzustellen:

$$2\ K_2CO_3 + 4\ BF_3 \longrightarrow 3\ KBF_4 + KBO_2$$

Das in Gleichung 2) auftretende hypothetische Zwischenprodukt $K_2O \cdot BF_3$ läßt sich formal auffassen als das neutrale Kaliumsalz des Borfluoridmonohydrates $H_2O \cdot BF_3$. Auf Grund der Strukturformel für das Monohydrat



und aus Analogiegründen zur Dioxyfluorborsäure $BF_2(OH)_2H$, von der ebenfalls nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzbar zu sein scheint,[9] wird man schließen können, daß ein Produkt der Zusammensetzung $K_2O \cdot BF_3$ sehr instabil sein und, insbesondere bei der herrschenden Reaktionstemperatur, sofort mit Borfluorid im Sinne der Gleichung 3) weiterreagieren wird.

Ein Analogon hierzu haben wir in der Reaktion zwischen Borfluorid und Calciumoxyd, welche sich nach der Summenformel

$$4\ CaO + 8\ BF_3 \longrightarrow 3\ Ca\ (BF_4)_2 + Ca(BO_2)_2$$

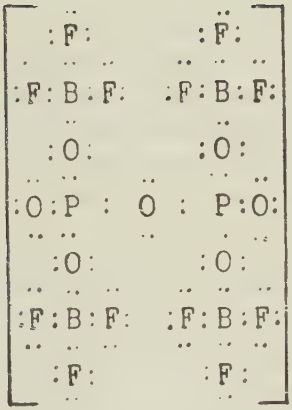
vollzieht.[10] Vermutlich bildet sich auch hier zunächst das Anlagerungsprodukt von Borfluorid an Calciumoxyd $CaO \cdot BF_3$, welches dann aber sofort im Sinne einer dem Schema 3) entsprechenden Reaktionsgleichung wieder mit Borfluorid unter Bildung von Calciumborfluorid und Calciummetaborat weiterreagiert.

Wie weiterhin durch Versuche qualitativer Art gezeigt werden konnte, reagieren auch Natriumsulfit und Kaliumnitrat in der gleichen Weise mit Borfluorid. Dieses wird an die betreffenden Salze angelagert, wobei gleichzeitig Schwefeldioxyd bezw. wahrscheinlich N_2O_5 flüchtig gehen und ein Gemisch von Alkaliborfluorid und Alkaliborat zurückbleibt.

III. Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Phosphate.

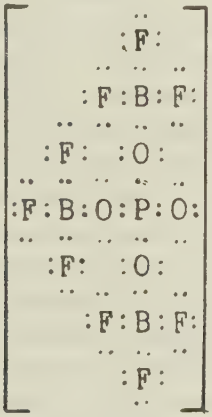
Als besonders reaktionsfähig gegenüber Borfluorid erweisen sich die Alkaliortho- und Alkalipyrophosphate; weniger stark reagieren dagegen die Metaphosphate mit Borfluorid. Allerdings tritt eine Reaktion in allen Fällen erst bei Anwendung von Temperaturen zwischen 300° und 400° ein. Ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von Natrium- und Kaliumsalz der gleichen Säure, wie er bei den Sulfaten beobachtet wurde, konnte hierbei nicht festgestellt werden.

Dargestellt wurden die Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Kalium- und Natriumpyrophosphat, sowie an Kalium- und Natriumorthophosphat. Die beiden Alkalipyrophosphate nehmen in glatter Reaktion vier Moleküle Borfluorid auf. Wir werden diesen Anlagerungsprodukten unter der Voraussetzung, daß sich jedes Borfluorid-Molekül an je ein Phosphat-Sauerstoffatom anlagert — wobei wohl eine symmetrische Anordnung am wahrscheinlichsten ist — folgende Elektronenformel erteilen:



$K_4 (Na_4)$

In einigen Fällen war es sogar gelungen, an das Natriumpyrophosphat 5 Moleküle Borfluorid anzulagern. Dieser Versuch war aber nicht beliebig reproduzierbar, und die hierfür gültigen Reaktionsbedingungen konnten nicht eindeutig festgelegt werden. Die beiden Alkaliorthophosphate nehmen in glatter Reaktion 3 Moleküle Borfluorid auf. Den entstehenden Anlagerungsverbindungen wird man folgende Elektronenformel zuerteilen:



$K_3 (Na_3)$

Allerdings ist es auch möglich — wie es am Beispiel des Natriumorthophosphates gezeigt wurde — bei genügend langer Einwirkungsdauer eine Aufnahme von 4 Molekülen Borfluorid zu erzielen.

Die Alkalimetaphosphate reagieren nur sehr träge mit Borfluorid, wobei eine Aufnahme von 1 Molekül Borfluorid auf 1 Mole-

kül Phosphat nicht erreicht wurde. Die aufgenommene Menge Borfluorid beträgt ungefähr ⅓ Molekül.

Nach unveröffentlichten Versuchen von Baumgarten und Brandenburg ist bekannt, daß Phosphate mit überschüssigem Schwefeltrioxyd keine Anlagerungsprodukte, sondern nur ein Gemisch von Phosphorpentoxyd und Dipyrosulfat bilden, so z. B. in folgender Reaktion:

$$K_4P_2O_7 + 6\ SO_3 = 2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$$

Es lag nun die Vermutung nahe, daß auch zwischen Borfluorid und Phosphat eine entsprechende Reaktion vor sich geht und die oben beschriebenen Anlagerungsprodukte aus einem Gemisch von Phosphorpentoxyd (oder Metaphosphat), Alkaliborfluorid und Alkalimetaborat bestehen.

Betrachten wir zunächst die Anlagerungsverbindungen von Borfluorid an Pyrophosphat, so besteht hierbei die Möglichkeit der Reaktion im Sinne folgender Gleichungen:

1) $K_4P_2O_7 + 4\ BF_3 = P_2O_5 + 3\ KBF_4 + KBO_2$
2) $2\ K_4P_2O_7 + 4\ BF_3 = 4\ KPO_3 + 3\ KBF_4 + KBO_2$

Die Frage, ob es sich um echte Anlagerungsprodukte handelt oder ob eine Reaktion im Sinne der Gleichungen 1) oder 2) eingetreten ist, wäre am leichtesten zu entscheiden, wenn es gelänge, von den Produkten Debye-Scherrer-Diagramme aufzunehmen. Ein derartiger Versuch fiel aber negativ aus, da keine Interferenzen erhalten wurden. Hätte eine Reaktion im Sinne von Gl. 1) oder 2) stattgefunden, so sollten die Aufnahmen zum mindesten deutliche Interferenzen des Kaliumborfluorids aufweisen. Da nun das aus Kaliumpyrophosphat und Borfluorid erhaltene Reaktionsprodukt nicht hygroskopisch war, so scheidet eine Reaktion im Sinne von Gl. 1) aus, denn ein P_2O_5 enthaltendes Gemisch müßte stark hygroskopisch sein. Gegen eine Reaktion nach Gl. 2) spricht der Umstand, daß Kaliumpyrophosphat 4 Moleküle Borfluorid aufnimmt, nach Gl. 2) aber nur 2 Moleküle Borfluorid auf 1 Molekül Kaliumpyrophosphat kommen. Es müßte demnach sowohl Kaliummetaborat, wie auch Kaliummetaphosphat in der Lage sein, noch je ein Molekül Borfluorid aufzunehmen. Wie aber durch entsprechende Versuche nachgewiesen wurde, nimmt bei den angewendeten Reaktionsbedingungen Kaliummetaphosphat nur ⅓ Mol. und Kaliummetaborat nur ½ Molekül Borfluorid auf. Bei einer Reaktion nach Gl. 2) müßte ein Teil des Reaktionsproduktes, nämlich das Kaliummetaphosphat, in Wasser sehr

schwer löslich und somit leicht abtrennbar sein. Nun hinterließen zwar einige Anlagerungsverbindungen einen schwer löslichen Rückstand, der aber sehr gering war und in sehr wechselnden Mengen auftrat. In einigen Fällen wurden Reaktionsprodukte erhalten, die sich fast restlos in kaltem Wasser lösten. Eine qualitative Untersuchung des schwer löslichen Rückstandes ergab die Anwesenheit von Kalium, Phosphor, Bor und Fluor. Bestimmungen des Phosphorgehaltes zeigten, daß derselbe davon abhängig ist, wie lange der Rückstand vorher mit Wasser ausgewaschen wurde. Hieraus wird man den Schluß ziehen, daß es sich bei dem Rückstand nicht um eine einheitliche Substanz handelt. Wir werden daher seine Entstehung auf eine bei der Anlagerung eingetretene Nebenreaktion zurückführen müssen, was allein schon in Anbetracht der äußerst geringen und wechselnden Mengen sehr wahrscheinlich ist.

Für die Annahme, daß es sich tatsächlich um echte Anlagerungsprodukte handelt, spricht aber vor allen Dingen das Verhalten der Reaktionsprodukte in wässeriger Lösung. Die kalte, wässerige, mit Alkalilauge neutralisierte Lösung des Anlagerungsproduktes von Borfluorid an Kaliumpyrophosphat gibt mit Silbernitrat zunächst einen schwachen, weißlich-gelben Niederschlag. Wird dieser Niederschlag abfiltriert und das klare Filtrat aufgekocht, so erscheint jetzt ein intensiv gelber Niederschlag von Silberorthophosphat. Diese Erscheinung kann nur so gedeutet werden, daß das Anlagerungsprodukt sich in kaltem Wasser löst, ohne daß sofort vollständige Hydrolyse stattfindet, und ein leicht lösliches Silbersalz bildet. Beim Kochen tritt dann Hydrolyse ein, und zwar wird nicht nur Borfluorid abgespalten, sondern wegen der Lockerung der Bindungen im Pyrophosphat durch das angelagerte Borfluorid wird auch gleich ein Zerfall von Pyrophosphat zu Orthophosphat erfolgen.

Die gleichen Ueberlegungen lassen sich sinngemäß auf das Reaktionsprodukt aus Natriumpyrophosphat und Borfluorid anwenden. Dieses zeigt in wässeriger Lösung das gleiche Verhalten gegenüber Silbernitrat wie das entsprechende Kaliumsalz, womit auch hier das Vorliegen eines echten Anlagerungsproduktes erwiesen ist.

Für die Alkaliorthophosphate besteht nun die Möglichkeit, daß an Stelle der Bildung eines echten Anlagerungsproduktes die Reaktion sich nach einem der folgenden Reaktionsmechanismen vollziehen könnte:

1) $4\ K_3PO_4 + 12\ BF_3 = 2\ P_2O_5 + 9\ KBF_4 + 3\ KBO_2$

2) $2\ K_3PO_4 + 4\ BF_3 = 2\ KPO_3 + 3\ KBF_4 + KBO_2$

Der Umstand aber, daß das Reaktionsprodukt in kaltem Wasser leicht löslich ist, spricht sowohl gegen eine Reaktion nach Gl. 1) wie auch nach Gl. 2). Im ersten Falle müßte schwer lösliches Kaliumborfluorid, im zweiten Falle das sogar in heißem Wasser sehr schwer lösliche Kaliummetaphosphat zurückbleiben. Ferner läßt sich auch die maximal erzielte Aufnahme von 4 Molekülen Borfluorid auf 1 Molekül Natriumorthophosphat nicht mit den Reaktionsgleichungen vereinbaren.

Dafür, daß es sich um echte Anlagerungsprodukte handelt, spricht aber auch in diesem Falle eindeutig das Verhalten der Substanz in wässeriger Lösung gegenüber Silbernitrat. So gibt das Natriumorthophosphat-Anlagerungsprodukt, in Eiswasser gelöst, zunächst überhaupt keinen Niederschlag mit Silbernitrat. Erst beim Aufkochen erscheint ein gelber Niederschlag von Silberorthophosphat. Auf Grund dieser Reaktion wird man auch hier auf das Vorliegen echter Anlagerungsprodukte schließen können.

Beim Erhitzen geben die Phosphat-Anlagerungsprodukte, im Gegensatz zu den Sulfat-Anlagerungsprodukten, das aufgenommene Borfluorid nicht vollständig wieder ab. So gibt das Kaliumorthophosphat-Borfluorid nur 66,8%, das Kaliumpyrophosphat-Anlagerungsprodukt nur 68,5%, das Natriumpyrophosphat-Anlagerungsprodukt dagegen 84,2% des angelagerten Borfluorids wieder ab. Die hierbei entstehenden glasklaren Schmelzen zeigen in wässeriger Lösung ein anderes Verhalten gegenüber Silbernitrat als die ursprünglichen Anlagerungsprodukte. Aus der kalten Lösung fällt nämlich mit Silbernitrat sofort ein gelber Niederschlag von Silberorthophosphat, und zwar verläuft diese Fällung quantitativ, sofern man dafür sorgt, daß die Reaktion der Lösung immer neutral bleibt. Eine Nachfällung beim Aufkochen der Lösung findet also nicht mehr statt. Man wird daher annehmen müssen, daß beim Erhitzen nicht nur eine bloße Abgabe von Borfluorid stattfindet, sondern gleichzeitig eine andere Reaktion vor sich geht, wobei aber als Endprodukt stets, also auch bei den Pyrophosphat-Anlagerungsprodukten, Orthophosphat entsteht.

Wie wir gesehen haben, weisen die Phosphatanlagerungsprodukte in wässeriger Lösung eine verhältnismäßig große Beständigkeit auf. Die Lösungen reagieren allerdings stark sauer, woraus man schließen muß, daß ein Teil des Borfluorids doch sofort der Hydrolyse unterworfen ist. Am Beispiel des Natriumorthophosphat-Anlagerungsproduktes konnte durch Titration des Säuregehal-

tes einer frisch bereiteten, wässerigen Lösung festgestellt werden, daß ungefähr ein Molekül Borfluorid der Hydrolyse unterworfen war, während der Phosphat-Borfluoridkomplex mit den restlichen beiden Molekülen Borfluorid der Hydrolyse ziemlich hartnäckigen Widerstand entgegensetzte.

IV. Ueber die Reaktion von Kaliumfluorid mit Borfluorid, sowie über diejenige von Kaliumborfluorid und Kaliumfluorid mit Schwefeltrioxyd.

Borfluorid reagiert mit Kaliumfluorid unter Bildung von Kaliumborfluorid, gemäß der Gleichung:

$$KF + BF_3 = KF \cdot BF_3$$

Bei einer Temperatur von 400° setzt die Reaktion unter Schmelzen der Masse ein, und es findet eine Aufnahme von genau einem Molekül Borfluorid statt.

Die Vermutung, daß Kaliumborfluorid vielleicht selbst noch in der Lage ist, Borfluorid aufzunehmen, derart, daß letzteres sich an ein einsames Elektronenpaar von einem Fluoratom des BF_4-Komplexes anlagert, hat sich nicht bestätigen lassen. So reagiert Kaliumfluorid mit Borfluorid stets nur unter Aufnahme von einem Molekül. Kaliumborfluorid selbst zeigte, der Einwirkung von Borfluorid ausgesetzt, keine Aenderung des Gewichtes.

Da sich aber Schwefeltrioxyd in den meisten Fällen reaktionsfähiger erweist als Borfluorid, so sollte gesehen werden, ob möglicherweise eine Anlagerung von Schwefeltrioxyd an Kaliumborfluorid stattfindet. Dies scheint auch der Fall zu sein. Eine Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Kaliumborfluorid tritt schon bei Zimmertemperatur unter Schmelzen der Substanz ein. Nach Abdestillieren des überschüssigen Schwefeltrioxyds im Vakuum bei 120° wurde ein kristallin erstarrtes Produkt erhalten, das aber in der Hauptsache aus Kaliumfluorsulfonat bestand und Bor nur noch spurenweise enthielt. Demnach wird man annehmen, daß die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gegangen ist:

$$KBF_4 + SO_3 = KF \cdot SO_3 + BF_3$$

Bei der praktischen Durchführung dieser Reaktion wurde gleichzeitig die Beobachtung gemacht, daß mehr Schwefeltrioxyd, als sich aus obiger Gleichung berechnet, aufgenommen wird, wenn man

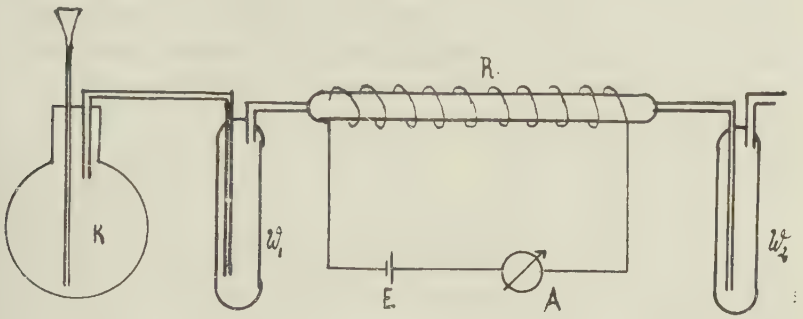
das Abdestillieren des überschüssigen Schwefeltrioxyds bei Temperaturen unterhalb 100° vornimmt. Diese Beobachtung legte nun die Vermutung nahe, daß Kaliumfluorsulfonat seinerseits noch befähigt ist, Schwefeltrioxyd anzulagern. Daß dies der Fall ist, konnte durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Kaliumfluorid nachgewiesen werden. Es gelang an 1 Molekül Kaliumfluorid 2 Moleküle Schwefeltrioxyd anzulagern, wobei ein kristallines Produkt von der Zusammensetzung $FSO_3K \cdot SO_3$ erhalten wurde. Diesem Produkt wird man eine dem Pyrosulfat analoge Elektronenformel

zuzuerteilen haben.

Die Bindung des Schwefeltrioxyds an das Fluorsulfonat ist verhältnismäßig fest, ähnlich derjenigen des Schwefeltrioxyds im Pyrosulfat. Pyridin läßt sich mit der frisch bereiteten wässerigen Lösung des Anlagerungsproduktes zu N-Pyridiniumsulfonsäure sulfonieren. Die Bildung der N-Pyridiniumsulfonsäure konnte nachgewiesen werden durch ihre charakteristische Reaktion mit Alkalihydroxyd und durch die Reaktion ihres Alkali-Aufspaltungsproduktes, des enol-Glutaconaldehydes, mit salzsaurem Anilin. Es entsteht hierbei das intensiv rot gefärbte salzsaure Glutacondialdehyd-dianil, eine Reaktion, welche es gestattet, auch kleinste Mengen von N-Pyridiniumsulfonsäure noch mit Sicherheit nachzuweisen.[11]

Beschreibung der Versuche.

Für die Durchführung der Anlagerungsversuche wurde die in der Abbildung schematisch dargestellte Apparatur benutzt:



Das für die Anlagerungen benötigte Borfluorid wurde in dem 300 ccm fassenden Rundkolben K nach einem Verfahren von Schiff aus 40 g Kaliumborfluorid, 8 g Borsäureanhydrid und 120 ccm konz. Schwefelsäure entwickelt. Der Kolben K, versehen mit einem eingeschliffenen Verschluß, der ein Steigrohr mit aufgesetztem Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr trug, befand sich in einem Sandbade, welches auf ca. 270° erhitzt wurde. Das entwickelte Borfluorid gelangte nach Verlassen des Entwicklungskolbens zunächst in eine Gaswaschflasche W_1, die mit gepulvertem Bortrioxyd bestreute Glaswolle enthielt und die in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde. Sie sollte hauptsächlich zur Entfernung von evtl. entstehendem Fluorwasserstoff dienen. Von hier aus gelangte das Borfluorid nun in das eigentliche Reaktionsrohr R. In dieses Rohr wurde ein Platinschiffchen eingeführt, welches die mit dem Borfluorid in Reaktion zu bringende Substanz in möglichst feiner Verteilung enthielt. Mittels eines über das Reaktionsrohr geschobenen elektrisch beheizten Rohres ließ sich in dem Reaktionsraum eine Temperatur von maximal 500° erreichen. Als Stromquelle E diente die 220-Volt-Lichtleitung. Die Regulierung der Temperatur geschah durch Schiebewiderstände, ihre Messung durch das in den Stromkreis gelegte Amperemeter A, welches zuvor entsprechend geeicht war. Abgeschlossen wurde das Reaktionsrohr durch die mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche W_2, die dazu diente, das überschüssige Borfluorid aufzunehmen, die aber auch vor allen Dingen das Zurücksteigen von Luftfeuchtigkeit in die Apparatur verhinderte. Die einzelnen Teile dieser Apparatur waren mittels

Glasschliffe untereinander verbunden. Vor Beginn eines jeden Anlagerungsversuches wurde zunächst ca. 10 Minuten lang über Phosphorpentoxyd getrocknete Luft durch die Apparatur geleitet, wobei man gleichzeitig das Reaktionsrohr bei einer Temperatur von 300° ausheizte, um die letzten Spuren der an den Glaswandungen haftenden Feuchtigkeit zu vertreiben. Nach Beendigung des Anlagerungsversuches ließ man das Reaktionsprodukt im Borfluoridstrom erkalten und verdrängte darauf das Borfluorid durch Ueberleiten trockener Luft.

In einigen Versuchen wurde das Borfluorid auch nach einem von Hellriegel[5] angegebenen Verfahren durch Erhitzen eines Gemisches von 8 g Natriumborfluorid und 6 g Borsäureanhydrid dargestellt. Die beiden Ausgangsstoffe wurden zunächst geschmolzen, um sie völlig wasserfrei zu erhalten. Die Ausführung dieser Borfluorid-Entwicklung wurde in einem Platin-Fingertiegel vorgenommen, der sich in einem mit Normalschliff-Kappe und Gasableitungsrohr versehenem länglichen Quarzkolben befand. Dieses Entwicklungsgefäß wurde durch Glasschliff mit dem Reaktionsrohr verbunden, so daß das Gas, ohne die Waschflasche W_1 zu passieren, direkt in den Reaktionsraum gelangte. Durch Erhitzen des Entwicklungsgefäßes mit einem Teklubrenner ließ sich ein schöner gleichmäßiger Borfluoridstrom herstellen, dessen Stärke dem Verbrauch an Borfluorid durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen leicht angepaßt wurde.

I. Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Sulfate.

a) *Anlagerung von Borfluorid an Kaliumsulfat.*

$$K_2SO_4 \cdot BF_3.$$

Das zur Anwendung gelangte Kaliumsulfat wurde in einem Platintiegel durch einstündiges Erhitzen im elektrischen Ofen auf 600° völlig entwässert und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Das fein gepulverte Kaliumsulfat wurde in möglichst dünner Schicht im Platinschiffchen der Einwirkung von Borfluorid ausgesetzt. Bei Zimmertemperatur trat noch keine Reaktion ein; erst wenn die Temperatur auf 300° gesteigert wurde, fand eine sichtbare Umsetzung statt. Es entstand unter Aufnahme von Borfluorid eine glasklare, dünnflüssige Schmelze. Wird die Temperatur in dem

Reaktionsrohr jetzt vermindert, so bleibt das Reaktionsprodukt auch weiterhin flüssig und erstarrt erst bei ca. 240°. Die Reaktionsdauer, welche man benötigt, um eine Aufnahme von einem Molekül Borfluorid zu erreichen, richtet sich ganz nach der Menge des angewandten Sulfates, bezw. nach der Größe der Oberfläche des Schmelzflusses. So hatten 0,9712 g Kaliumsulfat bei einer Temperatur von 310° aufgenommen:

in 30 Minuten	0,3300 g BF_3
in weiteren 30 Minuten	0,0200 g BF_3
in weiteren 60 Minuten	0,0314 g BF_3

Insgesamt sind also 0,3814g Borfluorid aufgenommen (ber. f. 1 Mol. BF_3 : 0,38 g). In einem weiteren Anlagerungsversuch bei der gleichen Temperatur hatten 0,5638 g Kaliumsulfat schon in einer Stunde 0,2032 g Borfluorid aufgenommen (ber. f. 1 Mol. BF_3: 0,215). Geht man mit der Temperatur wieder etwas zurück, nachdem eine Reaktion zwischen Borfluorid und Kaliumsulfat eingetreten ist, so wird auch mehr als ein Molekül Borfluorid angelagert. So nahmen 1 g Kaliumsulfat bei 270—280° und einer Reaktionsdauer von $1^3/_4$ Stunden 0,64 g Borfluorid auf, das sind 1,7 Moleküle.

Benutzt man an Stelle des Platinschiffchens ein solches aus Porzellan, so tritt sichtbare Reaktion zwischen dem Kaliumsulfat und Borfluorid schon bei 250° ein. Bei 270° wird schon eine geringe Zersetzung der Schmelze unter Blasenbildung beobachtet. Diese Erscheinung beruht darauf, daß bei dieser Temperatur ein Teil des aufgenommenen Borfluorids wieder abgegeben wird. Bei Verwendung eines Porzellanschiffchens konnte als für die Anlagerung günstigste Temperatur eine solche von 230—240° ermittelt werden. So nahmen auf in 65 Minuten:

1 g K_2SO_4 bei 180°	0,17 g BF_3
1 g K_2SO_4 bei 200—210°	0,58 g BF_3
1 g K_2SO_4 bei 230—240°	0,64 g BF_3

Oberhalb dieser Temperatur findet dann eine merkliche Abgabe von Borfluorid statt, und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem aufgenommenen und wieder abgegebenen Borfluorid ein, derart daß ein Produkt von der genauen Zusammensetzung $K_2SO_4 \cdot BF_3$ gebildet wird.

Für die Analyse wurde ein in einem Platinschiffchen hergestelltes Produkt verwendet, welches genau ein Molekül Borfluorid angelagert hatte.

Die Sulfat-Bestimmung wurde in üblicher Weise durch Fällen als $BaSO_4$ ausgeführt.

Zur Kaliumbestimmung wurde die Substanz zwei- bis dreimal mit konz. Schwefelsäure und Methanol abgeraucht, aber so, daß immer noch etwas Schwefelsäure zurückblieb. Wenn sich die entweichenden Dämpfe als borfrei erwiesen (Prüfung durch Flammenfärbung), wurde in üblicher Weise zur Trockene eingedampft und auf Gewichtskonstanz gebracht.

Die Bestimmung des Borgehaltes wurde gemäß einer von Wherry und Chapin gegebenen Vorschrift ausgeführt.[12] Nach Abtrennen des Bors als Methylborat, Verseifen desselben und Abdestillieren des Methylalkoholes wird die Titration unter Zusatz von Mannit und Phenolphthalein als Indikator mit Barytlauge vorgenommen.

Größere Schwierigkeiten bereitete zunächst die Fluorbestimmung. Man versuchte anfangs nach einer von Kolthoff und Stansby gegebenen Vorschrift zu arbeiten.[13] Der Fluorgehalt wurde mit salzsaurer Zirkonoxychloridlösung unter Verwendung von Purpurin als Indikator titriert. Für diese Bestimmungsart wirkt sich aber der in den vorliegenden Substanzen stets vorhandene Borgehalt sehr störend aus. Der sich beim Lösen der Anlagerungsprodukte in Salzsäure stets bildende BF_4-Komplex ist vermutlich neben dem ZrF_6-Komplex in geringem Maße beständig, so daß sich zwischen beiden ein Gleichgewicht einstellen wird. Die gefundenen Fluorwerte fallen demnach stets zu niedrig aus, in einigen Fällen wurden sogar nur $^2/_3$ des vorhandenen Fluors gefunden.

Wie von Kolthoff und Stansby angegeben, soll bei Anwesenheit von Bor das Fluor als SiF_4 abdestilliert werden. Aber auch auf diesem Wege konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden, denn die Destillation erwies sich als vollkommen zwecklos, da das Bor teilweise als Borfluorid mitüberdestillierte.

Sehr gute Ergebnisse erhielt man bei Bestimmung des Fluorgehaltes als CaF_2, gemäß einer Vorschrift von Pflaum und Wenzke.[14] Die Substanz wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt und das Sulfat mit der nach der Schwefelbestimmung genau berechneten Menge Bariumchloridlösung ausgefällt. Nach zweistündigem Stehenlassen filtrierte man den Bariumsulfatniederschlag ab und dampfte das mit Natronlauge alkalisch gemachte Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein. Der Rückstand wurde zur

restlosen Zerstörung des gebildeten BF_4-Komplexes mit Natriumhydroxyd geschmolzen. Hierfür wurden im allgemeinen 8—10 g Hydroxyd verwendet. Den Schmelzkuchen löste man sodann in Wasser und erhitzte die Lösung nach Zugabe von 15 g Ammonchlorid solange auf dem Wasserdampfbade, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar war. Dies war nach ungefähr 3—4 Stunden erreicht. Zu der heißen Lösung gab man dann tropfenweise 10 ccm einer 2n. Calciumnitratlösung hinzu. Um den Calciumfluoridniederschlag leicht filtrierbar zu machen, mußte die Lösung nach Zugabe eines Filtrierbeschleunigers noch ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade verbleiben. Alsdann filtrierte man den Niederschlag ab, spülte mit heißem Wasser solange, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab, und veraschte das Filter samt Niederschlag bei mäßiger Rotglut.

1,3530 g .Sbst. gelöst in 200 ccm Wasser:

20 ccm Lsg. — 0,1306 g $BaSO_4$; 20 ccm Lsg. — 0,0654 g CaF_2;
20 ccm Lsg. — 6,3 ccm Barytlg. (1 ccm = 0, 954 mg B);
0,2120 g Sbst. — 0,1518 g K_2SO_4.

gef: K: 32,13; S: 13,26; B: 4,44; F: 23,52.
ber: K: 32,30; S: 13,24; B: 4,47; F: 23,54.

Von einem im Porzellanschiffchen hergestellten Anlagerungsprodukt, welches auf 1,4160 g Kaliumsulfat 0,5628 g Borfluorid in 50 Minuten bei 300° aufgenommen hatte (ber. f. 1 Mol. BF_3: 0,55 g), wurden eine Schwefel- und Fluorbestimmung durchgeführt. 1,4194 g Sbst. gelöst in 250 ccm Wasser. 20 ccm Lsg. — 0,1088 g $BaSO_4$; 20 ccm Lsg. — 0,0550 g CaF_2; gef.: S: 13,06; F: 23.58.

Eigenschaften und Reaktionen des Anlagerungsproduktes.

Das Reaktionsprodukt stellt eine weiße, porzellanartig erstarrte Schmelze dar. Der Versuch, von diesem Produkt ein Debye-Scherrer-Diagramm herzustellen, blieb erfolglos; es wurden keine Interferenzen erhalten. In Wasser ist das Anlagerungsprodukt löslich unter Abspaltung der BF_3-Gruppe. Eine Probe der Substanz wurde in etwas Eiswasser gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$-Lösung im Ueberschuß versetzt und der Bariumsulfatniederschlag abzentrifugiert. Beim Aufkochen der klaren Lösung tritt nur eine geringe, kaum wahrnehmbare Trübung ein.

Das aufgenommene Borfluorid läßt sich durch starkes Erhitzen wieder vollständig austreiben. So erlitten 0,3010 g Kaliumsulfat-

Borfluorid bei 10 Minuten langem Glühen mit dem Bunsenbrenner in einem Platintiegel einen Gewichtsverlust von 0.0846 g (ber: 0,0842 g).

Beim Erhitzen der Substanz im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen wurde bei 160° ein Sintern beobachtet; von 240° ab tritt Schmelzen ein, und schon bei 260° beginnt die Zersetzung.

Eine Probe eines im Platinschiffchen hergestellten Anlagerungsproduktes wurde in ein vorher ausgeheiztes Reagenzrohr gebracht und mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Es trat kein Destillat auf. Eine andere Probe des gleichen Produktes wurde vorher an der Luft in einem Porzellanmörser fein gepulvert und dann in einem ebenfalls vorher ausgeheizten Reagenzglas in der gleichen Weise erhitzt. Es tritt jetzt deutlich ein farbloses Destillat auf.

Zur näheren Untersuchung dieses Destillates wurden 50 g des Anlagerungsproduktes in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Diese Menge wurde in einem Porzellanmörser fein gepulvert und in einem Säbelkolben, dessen Hals am oberen Ende zugeschmolzen und dessen Säbel mittels eines P_2O_5-Rohres abgeschlossen war, mit der Bunsenflamme stark erhitzt. Der Säbel war zur Kühlung mit nassem Fließpapier umwickelt. Nach Beendigung der Zersetzung, daran erkenntlich, daß die Schmelze keine Blasenbildung mehr zeigte, hatte sich im Säbel eine kleine Menge von dem Destillat angesammelt. Außerdem hatte sich auch ein weißes, schuppiges Sublimat abgeschieden, das als Borsäure identifiziert werden konnte.

Das ölige, an der Luft stark rauchende Destillat wurde zur Reinigung aus einem kleinen Destillierkölbchen der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 140—150° ging unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit ein an der Luft stark rauchendes Gas weg, das wohl aus dem in der Flüssigkeit reichlich gelösten Borfluorid bestand. Nachdem die Borfluoridentwicklung aufgehört hatte, destillierte konstant bei 159° der größte Teil der Flüssigkeit über.

Diese wurde zur Analyse in einem Glaskügelchen gewogen, in Wasser gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

0,3688 g Sbst. auf 50 ccm aufgefüllt.
20 ccm Lsg. — 11,6 ccm Barytlg. (1 ccm = 1,62 mg B);
10 ccm Lsg. — 0,0680 g CaF_2;

gef::	B: 13,04;	F: 44,9
ber. f. $BF_2(OH)_2H$:	B: 12,89;	F: 45,3.

Aus den erhaltenen Analysenwerten, wie auch aus dem Siedepunkt folgt, daß das vorliegende Produkt mit der von Sowa und Mitarbeitern entdeckten Dioxyfluorborsäure" identisch ist.

b) *Anlagerung von Borfluorid an Natriumsulfat.*

$Na_2SO_4 \cdot BF_3$.

Natriumsulfat wurde durch starkes Erhitzen im Platintiegel völlig entwässert und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Eine Reaktion zwischen Borfluorid und Natriumsulfat setzt bei einer Temperatur von 310° ein, wobei das Sulfat unter Aufnahme von Borfluorid schmilzt. Wird die Temperatur im Reaktionsraum über 400° gesteigert, so tritt sichtbare Zersetzung der Schmelze ein, die vermutlich durch Wiederabgabe des aufgenommenen Borfluorids hervorgerufen wird. Die Aufnahmefähigkeit des Natriumsulfates ist im Vergleich zum Kaliumsulfat weitaus geringer. Um überhaupt eine Aufnahme von einem Molekül Borfluorid auf ein Molekül Natriumsulfat zu erreichen, muß man dafür Sorge tragen, daß die sich bildende Schmelze in möglichst dünner Schicht auslaufen kann, um dem Borfluorid eine möglichst große Angriffsfläche zu bieten. Dieses erreichte man dadurch, daß die Platinschiffchen mit möglichst wenig Sulfat beschickt wurden.

Es nahmen auf: 1. 0,2010 g Na_2SO_4 bei 330° und einer Reaktionsdauer von 3 Stunden 0,0950 g BF_3, 2. 0,2123 g Na_2SO_4 bei gleicher Temperatur und gleicher Reaktionsdauer 0, 0984 g BF_3 (ber. f. 1 Mol. BF_3: 1. 0,096 g; 2. 0,1015 g).

Die von diesen Produkten durchgeführte Analyse ergab folgende Werte:

0,5778 g Sbst. gelöst in 100 ccm Wasser.

20 ccm Lsg. — 0,1294 g $BaSO_4$; 20 ccm Lsg. — 0,0644 g CaF_2;

20 ccm Lsg. — 6,1 ccm Barytlg. (1 ccm = 0, 954 mg B);

20 ccm Lsg. — 0,0774 g Na_2SO_4.

gef.: Na: 21,69; S: 15,38; B: 5,04; F: 27,12.

ber.: Na: 21,92; S: 15,28; B: 5,16; F: 27,16.

Mit einem nach Hellriegel entwickelten Borfluorid wurden bei 340° und einer Reaktionsdauer von 2 Stunden folgende Aufnahmen erzielt:

1. 0,12 g Na_2SO_4 — 0,056 g BF_3 (ber. 0,057 g);

2. 0,117 g Na_2SO_4 — 0,053 g BF_3 (ber. 0,055 g).

Das Anlagerungsprodukt stellt eine glasklar erstarrte Schmelze dar, die in Wasser sehr leicht löslich ist.

c) *Anlagerung von Borfluorid an Cäsiumsulfat.*

$Cs_2SO_4 \cdot 2BF_3$

Cäsiumsulfat nimmt in glatter Reaktion zwei Moleküle Borfluorid auf, und zwar tritt eine Reaktion im Platinschiffchen bei 250° unter Schmelzen der Masse ein. Nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten bei 300° wurden von 0,5094 g Cäsiumsulfat 0,1820 g Borfluorid aufgenommen (ber. f. 2 Mol. BF_3: 0,19 g). Die Analyse von diesem Produkt ergab folgende Werte:

0,6652 g Sbst. gelöst in 100 ccm Wasser.
20 ccm Lsg. — 0,0970 g Cs_2SO_4; 20 ccm Lsg. — 5,6 ccm Barytlg. (1 ccm = 0,954 mg B); 20 ccm Lsg. — 0,0618 g CaF_2;
20 ccm Lsg. — 0,0616 g $BaSO_4$.
gef: Cs: 53,56; S: 6,36; B: 4,02; F: 22,6;
ber: Cs: 53,44; S: 6,44; B: 4,34; F: 22,9.

Von einem nach Hellriegel entwickelten Borfluorid nahmen 0,2 g Cäsiumsulfat 0,076 g bei einer Reaktionsdauer von 20 Minuten und einer Temperatur von 290° auf, was genau der theoretischen Aufnahme von 2 Molekülen Borfluorid entspricht.

Das Anlagerungsprodukt bildet eine weiße, porzellanartig erstarrte Schmelze. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Um die Abgabe von Borfluorid beim Erhitzen festzustellen, wurden 0,3101 g des Anlagerungsproduktes in einem Platintiegel 10 Minuten lang mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Es war ein Gewichtsverlust von 0,076 g eingetreten. (Das angewandte Produkt enthielt 0,078 g BF_3.)

d) *Versuche zur Anlagerung von Borfluorid an Lithiumsulfat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Silbersulfat.*

1 g Lithiumsulfat wurde bis zu einer Temperatur von 500° der Einwirkung von Borfluorid (entwickelt nach Hellriegel) ausgesetzt. Ein Schmelzen des Sulfates trat nicht ein. Nach einer Einwirkungsdauer von zwei Stunden war eine Gewichtszunahme von nur 0,04 g eingetreten; das entspricht noch nicht einmal einer Aufnahme von 0,1 Molekül Borfluorid.

Setzte man 1 g Calciumsulfat unter den gleichen Bedingungen der Einwirkung von Borfluorid aus, so trat keine sichtbare Reaktion ein. Zwar wurde eine Gewichtszunahme von 0,01 g erhalten, die aber vermutlich dadurch bedingt ist, daß bei der im Reaktionsraum erreichten Temperatur von 500° schon eine geringe thermische

Zersetzung des Sulfates zu verzeichnen ist und das entstehende Calciumoxyd, gemäß der auf Seite 12 angeführten Gleichung, mit dem Borfluorid reagiert.

Bariumsulfat, welches bei 500° noch keine thermische Dissoziation erleidet, zeigte, in gleicher Weise mit Borfluorid behandelt, keine Gewichtszunahme.

Der Versuch, Borfluorid an Silbersulfat anzulagern, fiel ebenfalls negativ aus. 1 g Silbersulfat, welches in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, mit Borfluorid behandelt wurde, zeigte keine Aenderung des Gewichtes.

e) *Anlagerung von Borfluorid an Thalliumsulfat.*

$Tl_2SO_4 \cdot BF_3$

Die Reaktion von Borfluorid mit Thallosulfat setzt bei einer Temperatur von 250° sehr lebhaft unter Schmelzen der Masse ein, wobei aber nur ein Molekül Borfluorid aufgenommen wird. Bei einer Reaktionstemperatur von 260° addierten 1,1650 g Thalliumsulfat in 35 Minuten 0,1550 g Borfluorid (ber. f. 1 Mol. BF_3: 0,157 g).

Der Thalliumgehalt des Anlagerungsproduktes wurde als Thalliumjodür bestimmt.[15] Die möglichst konzentrierte wässerige Lösung der Substanz wurde mit einem geringen Ueberschuß konzentrierter Kaliumjodidlösung gefällt. Nach mehrstündigem Stehen filtrierte man den Niederschlag ab, wusch mit 50%igem Alkohol und trocknete ihn bei 120°.

1,2212 g Sbst. gelöst in 250 ccm Wasser.
20 ccm Lsg. — 0,1132 g TlJ; 20 ccm Lsg. — 0,0392 g $BaSO_4$
40 ccm Lsg. — 0,0384 g CaF_2; 60 ccm Lsg. — 5,6 ccm Barytlg. (1 ccm = 0,954 mg B).

gef: Tl: 71,48; S: 5,51; B: 1,82; F: 9,57
ber: Tl: 71,38; S: 5,60; B: 1,89; F: 9,95.

Bei weiteren Anlagerungsversuchen mit nach Hellriegel entwickeltem Borfluorid bei einer Reaktionstemperatur von 260° wurden folgende Aufnahmen erzielt:

1. 0,5 g Tl_2SO_4 addierten in 20 Min. 0,064 g BF_3
2. 1,0 g Tl_2SO_4 addierten in 20 Min. 0,128 g BF_3
3. 1,0 g Tl_2SO_4 addierten in 30 Min. 0,134 g BF_3
4. 1,0 g Tl_2SO_4 addierten in 30 Min. 0,132 g BF_3

(ber. f. 1. 0,067 g; f. 2. 0,134 g).

II. Reaktion zwischen Borfluorid und Kaliumkarbonat.

0,5 g fein gepulvertes, wasserfreies Kaliumkarbonat wurden in einem Platinschiffchen der Einwirkung von Borfluorid (nach Hellriegel) ausgesetzt. Eine sichtbare Reaktion tritt bei 350° ein, wobei das Karbonat schmilzt, sich aber gleichzeitig unter Blasenbildung zersetzt. Die Temperatur wurde dann allmählich bis auf 450° gesteigert, bis die Zersetzung beendet war und das Reaktionsprodukt einen klaren Schmelzfluß bildete. Die Gewichtszunahme betrug 0,394 g. Nach der auf Seite 11 für diese Reaktion gegebenen Gleichung

$$2\ K_2CO_3 + 4\ BF_3 = 3\ KBF_4 + KBO_2 + 2\ CO_2$$

läßt sich eine Gewichtszunahme von 0,332 g berechnen. Die experimentell festgestellte Mehraufnahme ist darauf zurückzuführen, daß das entstandene Kaliummetaborat ebenfalls noch in der Lage ist, Borfluorid aufzunehmen, wie in einem besonderen Versuch mit Kaliummetaborat nachgewiesen werden konnte.

Der Beweis dafür, daß die Reaktion wirklich im Sinne der angegebenen Gleichung verlaufen muß, wurde durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme erbracht. Die für die Aufnahme benutzte Röntgenapparatur war eine „Siemens Kristoflex Feinstrukturanlage". Als Substanzträger dienten Markröhrchen von ungefähr 1 mm Durchmesser. Man arbeitete mit Cu-Kathode bei 20 mA und 30 kV unter Verwendung von Ni-Filtern bei einer Belichtungsdauer von 80 Minuten. Als Vergleichssubstanz wurde geschmolzenes und fein gepulvertes Kaliumborfluorid angewendet. Es konnten in den Aufnahmen einwandfrei folgende gleichen Interferenzen festgestellt werden, wodurch das Vorhandensein von Kaliumborfluorid in dem Reaktionsprodukt erwiesen ist.

Reaktionsprodukt		Kaliumborfluorid
45,9 mm	schwach	46,0 mm
44,9 mm	stark	44,7 mm
38,9 mm	mittel	38,8 mm
62,3 mm	mittel	62,1 mm
91,7 mm	mittel	91,6 mm

III. Anlagerungsprodukte von Borfluorid an Phosphate.

a) *Anlagerung von Borfluorid an Natriumorthophosphat.* $Na_3PO_4 \cdot 3BF_3$.

Das für die Anlagerungsversuche benutzte Natriumphosphat wurde durch Entwässern des kristallwasserhaltigen Salzes $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ hergestellt. Diesem wurde zunächst bei 180° der größte Teil des Kristallwassers entzogen, alsdann erhielt man es durch längeres Glühen im Platintiegel in einem elektrisch geheizten Ofen völlig wasserfrei.

Das so bereitete Natriumphosphat wurde der Einwirkung von Borfluorid ausgesetzt. Bei einer Temperatur von 320° beginnt die Masse zusammenzusintern und bildet bei 350° einen klaren Schmelzfluß. Die Aufnahme von Borfluorid geht zunächst ziemlich lebhaft vonstatten, und nach verhältnismäßig kurzer Zeit sind 3 Moleküle Borfluorid angelagert, wobei man aber als Reaktionstemperatur eine solche zwischen 380—400° wählen muß. Bei einer in diesem Temperaturintervall ausgeführten Reaktion betrug die Gewichtszunahme von 0,631 g Na_3PO_4 bei einer Reaktionsdauer von 80 Minuten 0,812 g; das entspricht einer Aufnahme von 3 Mol. Borfluorid (ber. f. 3 Mol. BF_3: 0,782 g).

In einem weiteren Versuch konnte gezeigt werden, daß sich bei genügend langer Reaktionsdauer auch 4 Moleküle Borfluorid anlagern lassen. Ein Schiffchen mit 0,5 g Substanz wurde mehrere Male bei einer Temperatur von 390° der Einwirkung von Borfluorid ausgesetzt. Es wurden aufgenommen:

in 60 Minuten	0,697 g
in weiteren 120 Minuten	0,003 g
in weiteren 120 Minuten	0,007 g
in weiteren 120 Minuten	0,036 g (T = 420°)
in weiteren 180 Minuten	0,047 g (T = 420°)
in weiteren 120 Minuten	0,020 g Borfluorid.

Bei dieser außerordentlich langen Einwirkungsdauer, wobei auch noch die Temperatur zuletzt auf 420° gesteigert werden mußte, wurden insgesamt 0,81 g Borfluorid aufgenommen. Das entspricht annähernd einer Aufnahme von 4 Molekülen (ber. f. $Na_3PO_4 \cdot 4BF_3$: 0,83 g).

Eine Analyse wurde von dem ersten, nur 3 Moleküle Borfluorid enthaltenden Produkt durchgeführt: 0,1848 g Sbst. — 0,8650 $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$; 0,1910 Sbst. — 0,1820 g CaF_2; 0,1022 g Sbst. — 9,6 ccm Barytlg. (1 ccm = 0,954 mg B); 0, 1426 g Sbst. — 0,0818 g Na_2SO_4.

gef: Na: 18,55; P: 8,12; B: 8,96; F: 46,3

ber: Na: 18,77; P: 8,44; B: 8,83; F: 46,54.

Zur Natriumbestimmung wurde die Substanz zunächst im Platintiegel mit Schwefelsäure abgeraucht, sodann in schwach salpetersaurem Wasser gelöst. Nach Zugabe von Ammonacetat und Neutralisieren mit Ammoniak wurde die Phosphorsäure mit Ferrichlorid gefällt, das überschüssige Eisen sogleich mit Ammoniak abgeschieden und filtriert. Nach sorgfältigem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure und Methanol mehrere Male in der üblichen Weise abgeraucht.

Die Phosphorsäure wurde als Phosphorammonmolybdat gefällt und als $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ zur Wägung gebracht. Nach Angaben von Lange[16] kann die Phosphorsäure ohne weiteres auch bei Anwesenheit von Fluor mit Ammonmolybdat gefällt werden, vorausgesetzt, daß ein großer Ueberschuß des Fällungsmittels angewendet wird. Die vorliegenden Phosphorbestimmungen wurden also in der Weise ausgeführt, daß man zur Fällung die dreifache Menge des unter normalen Bedingungen zur Fällung benötigten Ammonmolybdates anwendete.

Zur Ausführung der Fluorbestimmung war es erforderlich, zunächst die Phosphorsäure abzuscheiden. Man versuchte anfangs, dieses Ziel durch Destillation des Fluors als Siliciumtetrafluorid zu erreichen. Die von Daniel[17] gemachte Beobachtung, daß für die Ausführung der Destillation die Anwendung gefällter und geglühter Kieselsäure nicht möglich ist, konnte vollauf bestätigt werden. Bei Verwendung gefällter Kieselsäure wurden nur 20—25% des vorhandenen Fluors verflüchtigt, obwohl die Schwefelsäure zum Schluß bis zum Sieden erhitzt wurde. Brauchbare Resultate konnten nur bei Anwendung von Quarzsand erzielt werden. Die Nachteile dieser Trennungsmethode sind aber so groß, daß sie für die vorliegenden Bestimmungen nicht weiter in Anwendung kam. Abgesehen von dem großen Zeitaufwand, der für die Ausführung einer Destillation erforderlich ist — er beträgt 3—4 Stunden —, treten dabei häufig Schwierigkeiten auf, die dadurch hervorgerufen werden, daß sich das Absorptionsgefäß durch abgeschiedene Kieselsäure verstopft.

Weitaus besser hat sich folgender Trennungsgang bewährt, der dann auch bei allen Fluorbestimmungen in den vorliegenden phosphorsäurehaltigen Substanzen angewendet wurde.

Die Substanz wurde in schwach salpetersaurem Wasser gelöst und die Lösung ungefähr 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde die Lösung bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein mit Natronlauge neutralisiert und die Phosphorsäure mit Silbernitrat gefällt. Da bei dieser Fällung Salpetersäure frei wird, die einen Teil des Silberphosphat-Niederschlages wieder löst, so ist durch Zugabe von einigen Tropfen $n/_{10}$ Natronlauge dafür Sorge zu tragen, daß die Lösung während der Fällung immer neutral bleibt. Nachdem der Silberphosphat-Niederschlag abfiltriert ist, wird das überschüssige Silber mit Natriumchloridlösung gefällt und die Lösung nochmals filtriert. In dem Filtrat wird dann die Fluorbestimmung vorgenommen. Zur Erzielung brauchbarer Fluorwerte ist es auch hier unbedingt notwendig, das Filtrat bis zur Trockene einzudampfen und den Rückstand mit Aetznatron zu schmelzen.

Eigenschaften und Reaktionen des Anlagerungsproduktes $Na_3PO_4 \cdot 3BF_3$*:*

Das Produkt bildet eine teils getrübte, teils aber auch glasklare, durchsichtig erstarrte Schmelze. Es ist hygroskopisch; beim Stehenlassen an der Luft wurden von 0,2 g gepulverter Substanz in ca. 16 Stunden 0,029 g Feuchtigkeit aufgenommen. Es ist dann zum Teil schon zerflossen und bildet eine zähe, klebrige Masse.

Eine kleine Probe des Anlagerungsproduktes wurde in wenig Eiswasser gelöst; es ist sehr leicht löslich. Man machte die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge neutral gegen Phenolphthalein und setzte Silbernitrat-Lösung hinzu. Zunächst entstand überhaupt kein Niederschlag, erst nach einigen Minuten setzte eine milchige Trübung der Lösung ein. Alsdann gab man noch soviel Natronlauge hinzu, bis Silberoxyd ausfiel und zentrifugierte den Niederschlag ab. Zu der klaren Lösung wurde nun wieder etwas Silbernitrat-Lösung hinzugefügt und darauf vorsichtig erwärmt. Auch jetzt bleibt die Lösung zunächst noch klar. Bei beginnendem Sieden fällt aber sofort ein dicker gelber Niederschlag aus. Hierbei wird die Lösung sauer, und zwar durch hydrolytische Abspaltung von Borfluorid. Macht man durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter Natronlauge die Flüssigkeit wieder neutral, so wird der Niederschlag wesentlich verstärkt.

0,2028 g Substanz wurden in Eiswasser gelöst und darin mit n_{10} NaOH bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein titriert. Es wurden 15 ccm Natronlauge verbraucht. Das entspricht annähernd der hydrolytischen Aufspaltung von 1 Molekül Borfluorid zu 3 Molekülen Fluorwasserstoffsäure.

Um festzustellen, wieviel Borfluorid beim Erhitzen des Anlagerungsproduktes wieder abgegeben wird, wurden 0,2258 g des Anlagerungsproduktes in einem Platintiegel 10 Minuten lang mit einem Bunsenbrenner geglüht. Die Gewichtsabnahme betrug 0,0938 g, das sind 75% des in dem Anlagerungsprodukt enthaltenen Borfluorids.

b) *Anlagerung von Borfluorid an Kaliumorthophosphat.* $K_3PO_4 \cdot 3BF_3$.

Zur Anlagerung wurde ein wasserfreies Kaliumorthophosphat verwendet, welches unmittelbar vor Ausführung der Anlagerung nochmals in einem Platintiegel etwa ½ Stunde lang geglüht worden war.

Eine sichtbare Reaktion zwischen Borfluorid und dem tertiären Kaliumphosphat setzt bei einer Temperatur von 330 ein, wobei die Masse zunächst zusammensintert und dann völlig klar schmilzt. Bei der für die Anlagerung gewählten Reaktionstemperatur von 400 wurden in verhältnismäßig kurzer Zeit 3 Moleküle Borfluorid angelagert. So addierten bei dieser Temperatur 0,442 g Kaliumphosphat in 70 Minuten 0,439 g Borfluorid (ber. f. 3 Mol. BF_3: 0,423 g).

Die Analyse dieses Produktes ergab: 0,1112 Sbst. — 0,4664 g $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$; 0,1040 g Sbst. — 8,4 ccm Barytlauge (1 ccm = 0,954 mg B); 0,3504 g Sbst. — 0,2186 g K_2SO_4; 0,1740 g Sbst. — 0,1460 g CaF_2.

gef: K; 27,95; P: 7,23; B: 7,71; F: 40,84
ber: K; 28,21; P: 7,46; B: 7,81; F: 41,13.

Eigenschaften und Reaktionen des Anlagerungsproduktes $K_3PO_4 \cdot 3BF$:

Das Reaktionsprodukt bildet eine getrübt, porzellanartig erstarrte Schmelze. Das Produkt ist ebenfalls hygroskopisch, jedoch nicht in dem Maße wie das entsprechende Natriumsalz.

Die Reaktionen dieses Anlagerungsproduktes in wässeriger Lösung gleichen ebenfalls denjenigen des Natriumsalzes. Eine Probe der fein gepulverten Substanz wurde in wenig kaltem Wasser

gelöst, wobei sich eine klare Lösung bildet. Nach Zugabe einiger Tropfen verdünnter Natronlauge bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein fügte man Silbernitratlösung in großem Ueberschuß hinzu, worauf eine weißlich-gelbe Trübung entstand. Sodann gab man noch soviel Natronlauge hinzu, daß ein Teil des Silbers als Oxyd gefällt wurde, und trennte den Niederschlag durch Zentrifugieren ab. Die klare Lösung gibt beim Aufkochen einen gelben Niederschlag.

Beim Erhitzen gibt auch dieses Produkt nur einen Teil des gebundenen Borfluorids wieder ab. So wurden 0,2460 g Sbst. in einem Platintiegel 10 Minuten lang mit einem Teklubrenner geglüht. Der Gewichtsverlust betrug 0,0806 g, das sind 66,8% des in dem Anlagerungsprodukt enthaltenen Borfluorids.

Die beim Glühen entstandene glasklare Schmelze ist in Wasser leicht löslich. Die wässerige kalte Lösung wurde mit Silbernitrat im Ueberschuß versetzt. Es entsteht sofort ein rein gelber Niederschlag. Nach Hinzufügen einiger Tropfen n-Natronlauge bis zum Umschlagsprodukt von Phenolphthalein filtrierte man den Niederschlag ab. Beim Aufkochen des Filtrates entsteht kein Niederschlag mehr.

c) *Anlagerung von Borfluorid an Natriumpyrophosphat.*

$$Na_4P_2O_7 \cdot 4BF_3.$$

Das Natriumpyrophosphat wurde durch Erhitzen von Na_2HPO_4 im elektrischen Tiegelofen auf 800° hergestellt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Das Eintreten einer Reaktion zwischen Natriumpyrophosphat und Borfluorid konnte bei einer Temperatur von ca. 260° beobachtet werden, wobei die Masse zusammensintert, jedoch nicht völlig schmilzt. Ein Schmelzen der Masse setzt erst bei ca. 360° ein. Bei einer Reaktionstemperatur von 400° werden in verhältnismäßig kurzer Zeit 4 Moleküle Borfluorid aufgenommen. 0,5876 g Natriumpyrophosphat nahmen bei dieser Temperatur in 60 Minuten 0,614 g Borfluorid auf (ber. f. $4BF_3$: 0,600 g). Es sind in diesem Falle schon etwas mehr als 4 Moleküle Borfluorid angelagert worden. So gelang es dann auch, in einem Falle eine Aufnahme von 5 Molekülen Borfluorid zu erzielen. 1,0 g $Na_4P_2O_7$ addierten bei 400° in einer Reaktionszeit von 20 Minuten 1,28 g BF_3 (ber. f. $5BF_3$: 1,28 g). Dieser Versuch ist aber, selbst unter Einhaltung genau der gleichen Bedingungen, nur schwer reproduzierbar. In den meisten Fällen er-

hält man ein Reaktionsprodukt, welches ziemlich genau 4 Moleküle Borfluorid angelagert hat. Ein weiteres Ueberleiten von Borfluorid über ein derartiges Produkt bedingt zwar noch eine weitere Aufnahme, jedoch ist dieselbe in den meisten Fällen so minimal, daß eine sehr lange Reaktionszeit bis zur Erreichung der Aufnahme von 5 Molekülen Borfluorid benötigt wird. Die Analyse wurde mit dem Produkt durchgeführt, das 4 Moleküle Borfluorid angelagert hatte.

0,2560 Sbst. — 1,6778 g $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$
0,1644 g Sbst. — 0,1428 g CaF_2
0,0976 g Sbst. — 8,0 ccm Barytlg. (1 ccm = 0,954 mg B)
0,1636 g Sbst. — 0,0852 g Na_2SO_4
gef: Na: 16,85; P: 11,30; B: 7,84; F: 42,3
ber: Na: 17,12; P: 11,55; B: 8,05; F: 42,43

Eigenschaften und Reaktionen des Anlagerungsproduktes $Na_4P_2O_7 \cdot 4BF_3$*:*

Das Reaktionsprodukt bildet eine glasartig erstarrte, durchsichtige Masse. Es ist hygroskopisch; beim Stehenlassen über Nacht hatten 0,1 g Substanz 0,0136 g Feuchtigkeit aufgenommen.

In Wasser ist das Anlagerungsprodukt bis auf einen kleinen Anteil leicht löslich. Der schwerlösliche Anteil fällt in wechselnden Mengen an, dürfte aber in keinem Falle mehr als 5—6% betragen haben.

Es wurden Versuche unternommen, den in Wasser nicht löslichen Bestandteil zu identifizieren, in der Annahme, daß es sich hierbei um Natriummetaphosphat handeln könnte.

Ungefähr 0,8 g der fein gepulverten Substanz wurden mit ca. 10 ccm Wasser aufgekocht und der ungelöste Anteil auf einem Glasfiltertiegel abfiltriert. Nach viermaligem Auswaschen mit kochendem Wasser wurde der Rückstand getrocknet. Eine qualitative Prüfung ergab das Vorhandensein von Natrium, Bor und Fluor (Prüfung durch Flammenfärbung). Die Phosphorbestimmung ergab folgenden Wert:

0,0490 g Sbst. — 0,7408 g $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
23,7% P.

Eine Wiederholung des gleichen Versuches, wobei der ungelöste Rückstand nur einmal mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde, ergab folgenden Phosphorwert:

0,0338 g Sbst. — 0,6386 g $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
19,8% P.

Diese Werte lassen den Schluß zu, daß es sich bei dem schwerlöslichen Rückstand nicht um eine einheitliche Verbindung handelt. Infolge der geringen Menge des Rückstandes wird man annehmen können, daß dieser seine Entstehung einer bei der Anlagerung eingetretenen Nebenreaktion verdankt. Hierfür spricht auch der schon oben erwähnte Umstand, daß er in ganz wechselnden Mengen auftritt. Ja, es wurden Produkte beobachtet, die in wässeriger Lösung überhaupt nur eine Trübung hinterließen.

Eine fein gepulverte Probe des Anlagerungsproduktes wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge gegen Phenolphthalein neutral gemacht und mit Silbernitratlösung im Ueberschuß versetzt. Es entsteht ein weißlich-gelber Niederschlag, der durch Zentrifugieren abgetrennt wird. Wird die klare Lösung erwärmt, so trübt sie sich sofort, und beim Aufkochen entsteht ein gelber Niederschlag. Diese Reaktion ist also völlig identisch mit derjenigen, welche die Orthophosphat-Anlagerungsprodukte geben.

Beim Glühen des Anlagerungsproduktes wird Borfluorid wieder abgegeben, und es entsteht ein glasklarer Schmelzfluß, der auch nach dem Erstarren glasig bleibt und sich noch als bor- und fluorhaltig erweist. 0,1905 g Substanz gaben bei 10 Minuten langem Glühen mit dem Bunsenbrenner 0,0801 g Borfluorid ab, das sind 84,2% des in dem Anlagerungsprodukt enthaltenen Borfluorids.

Derselbe Versuch wurde mit dem gleichen Produkt, jedoch nachdem es mehrere Tage lang in einem verschlossenen Präparateglas aufbewahrt war, wiederholt. Die Menge des abgegebenen Borfluorids ist jetzt etwas geringer. 0,4472 g Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0,1778 g, das sind 80% des vorhandenen Borfluorids.

Das so erhaltene Glühprodukt wurde gepulvert und (0,21 g) in 4 ccm kaltem Wasser gelöst, worin es sich sofort völlig klar löst. Die Lösung reagiert schwach sauer, und erst nach Zugabe von 2 Tropfen 2n Natronlauge ist der Umschlagspunkt von Phenolphthalein erreicht. Bei Zugabe von Silbernitratlösung fällt jetzt sofort ein gelber Niederschlag aus. Man gab einen Ueberschuß an Silbernitratlösung hinzu, machte durch Zugabe von 2n Natronlauge schwach alkalisch und filtrierte den Niederschlag ab. Zu dem Filtrat wurde nochmals etwas Silbernitratlösung hinzugesetzt. Beim Kochen dieses Filtrates entstand jetzt kein weiterer Niederchlag.

Es wurde ferner der Versuch unternommen, von diesem Anlagerungsprodukt ein Debye-Scherrer-Diagramm aufzunehmen. Die

auf dem Diagramm befindlichen Linien waren jedoch so schwach — sie bestanden nur aus vier angedeuteten Linien —, daß man hieraus keine weiteren Schlüsse auf die Konstitution des Anlagerungsproduktes ziehen konnte.

d) *Anlagerung von Borfluorid an Kaliumpyrophosphat.*

$K_4P_2O_7 \cdot 4BF_3$.

Die Herstellung des verwendeten Kaliumpyrophosphates geschah ebenso wie bei dem Natriumsalz durch Erhitzen von K_2HPO_4 im elektrischen Tiegelofen auf 800°.

Die Reaktion zwischen Borfluorid und dem Phosphat tritt bei 360° ein, wobei das Reaktionsprodukt einen klaren Schmelzfluß bildet.

0,5436 g Kaliumpyrophosphat nahmen bei einer Reaktionstemperatur von 390° und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten 0,4250 g Borfluorid auf. Nach nochmaligem Ueberleiten von Borfluorid bei der gleichen Temperatur und während der Dauer von 30 Minuten waren insgesamt 0,4330 g Borfluorid aufgenommen (ber. f. 4 Mol. BF_3: 0,444 g).

Die Analyse von diesem Produkt ergab folgende Werte:
0,7188 g Substanz gelöst in 250 ccm Wasser;
20 ccm Lsg. — 0,3456 g $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$;
60 ccm Lsg. — 0,1332 g CaF_2;
20 ccm Lsg. — 4,4 ccm Barytlg. (1 ccm = 0,954 mg B);
0,1646 g Sbst. — 0,0964 g K_2SO_4.

gef: K: 26,25; P: 10,35; B: 7,30; F: 37,63.
ber: K: 25,99; P: 10,31; B: 7,19; F: 37,89.

Eigenschaften und Reaktionen des Anlagerungsproduktes

$K_4P_2O_7 \cdot 4BF_3$:

Das Reaktionsprodukt stellt eine porzellanartig erstarrte Masse dar. Es ist nicht hygroskopisch. 0,0960 g Substanz zeigten nach 12-stündigem Stehen in einem Porzellantiegel an freier Luft keine Gewichtsänderung.

Es ist, genau wie das entsprechende Natriumsalz, in kaltem Wasser bis auf einen kleinen Anteil löslich. Die qualitative Prüfung dieses Rückstandes ergab die Anwesenheit von Phosphor, Kalium, Bor und Fluor. Die kalte wässerige Lösung des Anlagerungsproduktes gibt mit Silbernitrat zunächst einen gelb-weißen Niederschlag. Nachdem Silbernitrat im Ueberschuß zugesetzt war

und die Lösung gegen Phenolphthalein neutral reagierte, wurde filtriert. Das klare Filtrat scheidet beim Aufkochen sofort einen gelben Niederschlag ab.

Beim Glühen des Anlagerungsproduktes wurde folgende BF_3-Abgabe festgestellt: 0,1310 g Substanz erlitten nach 10 Minuten langem Glühen mit dem Bunsenbrenner einen Gewichtsverlust von 0,0404 g, das sind 68,5% des in dem Anlagerungsprodukt enthaltenen Borfluorids.

e) *Einwirkung von Borfluorid auf Kaliummetaphosphat.*

Bei dem Versuch zur Anlagerung von Borfluorid an Kaliummetaphosphat wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Kaliumpyrophosphat eingehalten. Das verwendete Kaliummetaphosphat wurde durch Erhitzen von KH_2PO_4 hergestellt.

Bei einer Temperatur von 400° und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten zeigten 0,5180 g KPO_3 eine Gewichtszunahme von 0,0880 g und 0,3410 g KPO_3 eine solche von 0,0670 g, was einer Aufnahme von knapp $\frac{1}{3}$ Molekül Borfluorid entspricht (ber. f. 1 Mol. BF_3: 0,299 und 0,196 g).

Dieses Produkt ist aber im Gegensatz zum Kaliumpyrophosphat-Anlagerungsprodukt hygroskopisch. 0,2532 g Substanz hatten nach Stehen über Nacht 0,006 g Feuchtigkeit aufgenommen. Die Substanz war an der Oberfläche völlig verkleistert und schmierig.

f) *Einwirkung von Borfluorid auf Kaliummetaborat.*

Das für die Untersuchung angewandte Kaliummetaborat wurde durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Borsäure und Kaliumkarbonat hergestellt. Auch hier wurde der Anlagerungsversuch unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Kaliumpyrophosphat vorgenommen. Bei einer Temperatur von 400° und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten hatten 0,605 g Kaliummetaborat 0,253 g BF_3 aufgenommen, das entspricht ungefähr der Aufnahme von ½ Molekül (ber. f. 1 Mol. BF_3: 0,56 g).

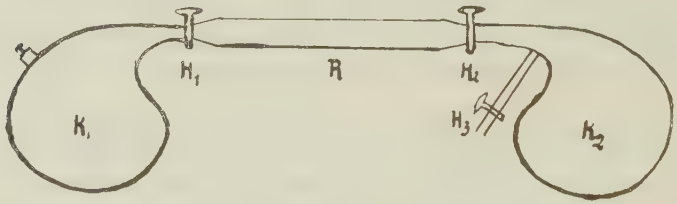
IV. Ueber die Reaktion von Kaliumfluorid mit Borfluorid, sowie über diejenige von Kaliumborfluorid und Kaliumfluorid mit Schwefeltrioxyd.

a) *Anlagerung von Borfluorid an Kaliumfluorid.*

Zur Anwendung gelangte Kaliumfluorid, welches durch Entwässern des kristallwasserhaltigen Salzes hergestellt war. Die Reaktion zwischen Kaliumfluorid und Borfluorid setzt bei 400° unter Schmelzen der Masse ein, und nach einer Einwirkungsdauer von 20 Minuten hatten 0,5 g Kaliumfluorid 0,589 g Borfluorid aufgenommen, was genau der Aufnahme von einem Molekül entspricht. Ein weiteres Ueberleiten von Borfluorid bedingte keine vermehrte Gewichtszunahme.

b) *Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Kaliumborfluorid und auf Kaliumfluorid.*

Für die Ausführung der Versuche wurde die hier schematisch dargestellte Apparatur benutzt:



Diese besteht aus dem Reaktionsrohr R und den beiden Kolben K_1 und K_2, die durch Glasschliffe mit dem Reaktionsrohr verbunden sind. Die der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auszusetzende Substanz wird in einem Schiffchen aus Quarz in das Reaktionsrohr eingeführt; alsdann werden der mit Oleum (70% Anhydrid) gefüllte Kolben K_1 und der mit konz. Schwefelsäure gefüllte Kolben K_2 mit dem Reaktionsrohr verbunden. Nachdem die drei an der Apparatur vorhandenen Hähne geöffnet sind, wird auf Wasserstrahlvakuum evakuiert. Sodann schließt man den Hahn H_2 und H_3 und destilliert durch vorsichtiges Erwärmen des Kolbens K_1 in einem Schwefelsäurebad etwas Schwefeltrioxyd in das Reaktionsrohr hinein. Hier läßt man nach Schließen des Hahnes H_1 das

Schwefeltrioxyd ungefähr 24 Stunden lang mit der fraglichen Substanz reagieren. Nach beendeter Einwirkung wird das überschüssige Schwefeltrioxyd entfernt, indem man H_2 öffnet, gegebenenfalls nochmals evakuiert (Oeffnen und Schließen von H_3) und durch schwaches Erwärmen des Reaktionsrohres mit einem Reihenbrenner das Schwefeltrioxyd in den Kolben K_2 hineindestilliert.

In der beschriebenen Weise wurden 0,239 g Kaliumborfluorid, welches aus Natriumborfluorid durch Fällen mit Kaliumsulfat hergestellt und bei 200° getrocknet wurde, der Einwirkung von Schwefeltrioxyd ausgesetzt. Eine sichtbare Reaktion tritt schon bei Zimmertemperatur ein. Das Kaliumborfluorid sintert zusammen und bildet schließlich einen klaren Schmelzfluß. Nach 12stündiger Einwirkungsdauer war jedoch noch etwas Kaliumborfluorid auf dem Boden des Quarzschiffchens zu erkennen, welches nicht mit Schwefeltrioxyd reagiert hatte. Ohne Rücksicht hierauf wurde nun das überschüssige Schwefeltrioxyd in der oben beschriebenen Weise unter äußerst vorsichtigem Erwärmen abdestilliert. Bei ca. 80° verschwanden die letzten Spuren des noch nicht in Reaktion getretenen Kaliumborfluorids in dem Schiffchen, und das Reaktionsprodukt bildete nun eine klare Flüssigkeit. Die Temperatur wurde dann allmählich bis auf 130° erhöht, wobei das Reaktionsprodukt erstarrt. Hierauf ließ man abkühlen und setzte das Reaktionsprodukt nochmals der Einwirkung von Schwefeltrioxyd aus. Die jetzt einsetzende Reaktion ist bei Zimmertemperatur vollständig, das Reaktionsprodukt bildet eine klare Flüssigkeit, ohne einen festen Rückstand einzuschließen. Nach 12stündiger Einwirkung wird das Schwefeltrioxyd wieder abgesaugt, wobei das Reaktionsrohr zuletzt auf 140° erhitzt wurde. Das Absaugen des Schwefeltrioxyds und Erwärmen des Rohres muß äußerst langsam vorgenommen werden, da sonst leicht Verluste durch Spritzen der Flüssigkeit auftreten. Die Dauer des Ausheizens betrug daher in der Regel 6—8 Stunden. Die Gewichtszunahme betrug 0,0318 g (ber. unter Berücksichtigung des BF_3-Verlustes: 0,027 g).

Ein weiteres mit in das Reaktionsrohr eingeschobenes Quarzschiffchen mit 0,205 g KBF_4 erfuhr eine Gewichtszunahme von 0,027 g (ber. unter Berücksichtigung des BF_3-Verlustes: 0,021 g).

Die von diesen Produkten durchgeführten Kalium- und Schwefelbestimmungen (längeres Kochen der sauren Analysenlösung zur Zerstörung der Fluorsulfonsäure) ergaben folgende Werte:

0,1334 g Sbst. — 0,0828 g K_2SO_4;
0,1878 g Sbst. — 0,3158 g $BaSO_4$

gef: K: 27,85; S: 23,15;
ber: K: 28,30; S: 23,21 (f. $KF \cdot SO_3$).

Das Reaktionsprodukt war noch etwas borhaltig. Eine Prüfung auf Fluorsulfonat fiel eindeutig positiv aus.

In einem weiteren Versuch wurden 0,2855 g Kaliumfluorid, welches durch Entwässern des kristallwasserhaltigen Salzes hergestellt war, in der gleichen Weise der Einwirkung von Schwefeltrioxyd ausgesetzt. Das Kaliumfluorid reagiert ebenfalls bei Zimmertemperatur sofort mit Schwefeltrioxyd, und es entsteht eine klare Flüssigkeit. Nach 12stündiger Einwirkung wurde mit dem Abdestillieren des Schwefeltrioxyds begonnen. Um ein Verspritzen des Reaktionsproduktes zu vermeiden, mußte das Vakuum im Reaktionsrohr auf ungefähr300 mm Hg erniedrigt werden, und man steigerte nun die Temperatur allmählich auf 70° unter gleichzeitiger langsamer Erhöhung des Vakuums. Nach ungefähr 8stündigem Absaugen nahm das Produkt bei 70° ganz allmählich eine feste, kristalline Konsistenz an. Die Gewichtszunahme betrug 0,7690 g, was einer Aufnahme von 2 Molekülen Schwefeltrioxyd entspricht (ber. f. 2 SO_3: 0,786 g). Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Werte: 0,9100 g Substanz gelöst in 100 ccm Wasser:

20 ccm Lsg. — 0,3892 g $BaSO_4$;
20 ccm Lsg. — 0,0730 g K_2SO_4;
20 ccm Lsg. — 0,0312 g CaF_2;

gef: K: 18,00; S: 29,37; F: 8,34;
ber. f. $KF \cdot (SO_3)_2$: K: 17,92; S: 29,38; F: 8,71.

Eigenschaften des Produktes: An die Luft gebracht, raucht das Produkt noch ein wenig und erweist sich als äußerst hygroskopisch. In wenig Wasser löst es sich unter Erwärmung auf. Eine Probe der Substanz wird in ungefähr 5 ccm eisgekühltem Wasser gelöst und mit Pyridin versetzt. Nach Zugabe von Kalilauge trat deutliche Gelbfärbung der Lösung ein, auf Zusatz von Anilin und Ansäuern mit Salzsäure entstanden die rotgefärbten Kristalle vom Dianil-Hydrochlorid. Beim Erhitzen der Substanz in einem Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen tritt bei 85° Zersetzung ein.

Zum Schluß bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Baumgarten, der die Anregung zu vorliegender Arbeit gab, für die Anteilnahme und Unterstützung, die er mir bei der Anfertigung derselben stets entgegenbrachte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Schrifttum.

1. Lewis: Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle. S. 112 (1927).
2. W. H. Zachariasen: Journ. Amer. chem. Soc. 53 2129 (1931).
3. P. Baumgarten: B. 64 1504 (1931).
3a. P. Baumgarten und E. Müller: B. 69 2688 (1936).
4. H. Schiff: A. Suppl. 3 172 (1867).
5. W. Hellriegel: B. 70 689 (1937).
6. P. Baumgarten und E. Thilo: B. 71 2396 (1938).
7. H. Schulze: B. 17 2705 (1884).
8. R. Weber: B. 17 2497 (1884).
9. Sowa, Kroeger, Nieuwland: Journ. Amer. chem. Soc. 57 454—456 (1935).
10. Moissan: Traite de chimie minerale. Bd. 2 165 (1905).
11. P. Baumgarten: B. 59 1166 (1926).
12. Wherry und Chapin: Journ. Amer. chem. Soc. 30 1691—1701 (1908).
13. I. M. Kolthoff und M. E. Stansby: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 4 392 (1932).
14. Pflaum und Wenzke: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 4 392 (1932).
15. F. Hintz: Zeitschr. analyt. Chemie S. 343 (1891).
16. W. Lange: B. 62 800.
17. Daniel: Zeitschr. anorg. Chemie 38 27 (1904).

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Richard Heinz Hennig, am 13. August 1911 zu Meißen, als Sohn des kgl. preußischen Oberzollkontrolleurs Gustav Richard Hennig und seiner Ehefrau Anna geb. Elste. Nachdem ich in Brandenburg a. H. das von Saldernsche Realgymnasium bis zur Untersekunda besucht hatte, siedelte ich nach Berlin über, wo ich dann am 2. März 1931 die Reifeprüfung an der Oberrealschule am Hindenburgpark in Berlin-Wilmersdorf ablegte. Nunmehr beschloß ich, mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Meinen Studien lag ich ob an den Universitäten Berlin und Innsbruck. Sie wurden unterbrochen im Sommer 1933 durch meinen Eintritt in den freiwilligen Arbeitsdienst in Zossen. Am 30. April 1935 legte ich das erste Verbandsexamen, am 30. Juni 1936 das zweite Verbandsexamen für Chemiker am I. chemischen Institut der Universität ab. Meine Dissertation fertigte ich unter Leitung von Prof. Dr. Baumgarten an.